

**Ирина Константиновна
Тохадзе**

**Краткое
введение в
оптику и
спектроскопию
для школьников**

Молекулярная спектроскопия

Кафедра молекулярной спектроскопии, как ясно из ее названия, изучает спектры молекул. Попробуем разобраться, что такое спектр, что дает его изучение, и когда в физике появилась спектроскопия.

Колебания

Вокруг нас есть множество повторяющихся движений, таких как равномерное движение по окружности, движения маятника или эскалатора, биение сердец, смена времен года. **Периодическими** называются движения, при которых каждый цикл точно воспроизводит предыдущий. **Периодом** (T) при этом называется продолжительность каждого цикла.

Есть ряд систем, имеющих устойчивое положение равновесия. Если вывести их из равновесия неким начальным толчком, то системы сами способны совершать периодические движения. Такие движения называются **свободными колебаниями**. Свободные колебания совершают различные системы: качели, маятник, груз на пружинке, автомобиль на рессорах, натянутая струна, стрелка компаса и так далее. Во время колебаний один вид энергии переходит в другой вид энергии и обратно. Наибольшее отклонение координаты системы от положения равновесия называется **амплитудой**. При механических колебаниях потенциальная энергия переходит в кинетическую, а потом кинетическая в потенциальную. Если нет сил трения, то суммарная энергия системы сохраняется, и колебания могут продолжаться бесконечное время. Если есть потери энергии, то колебания становятся **затухающими**. Колебания могут также быть **вынужденными**, когда они вызываются периодически меняющейся силой.

Важным видом колебаний являются **гармонические колебания**. В механике это



Рис. 1. Грузик на пружинке. Слева положение равновесия, справа грузик смещен, на него действует сила упругости F .

движение грузика на пружине, подчиненной силе Гука (рис. 1), маятника при небольших отклонениях от равновесия. При таких колебаниях сила F пропорциональна отклонению системы x от положения равновесия и направлена к положению равновесия (то есть в сторону обратную отклонению). Так (рис.1) возьмем тело массы m , колеблющееся под действием силы упругости пружины с коэффициентом упругости (жесткостью пружины) k . По закону Гука (который выполняется при малых отклонениях системы от равновесия), сила упругости равна

$$F = -kx. \quad (1)$$

Формулу (1) можно, по второму закону Ньютона, записать через ускорение a

$$a = -(k/m)x. \quad (2)$$

Обозначим положительную величину k/m как ω_0^2 . Тогда, формула (2) перейдет в формулу

$$a = -\omega_0^2 x. \quad (3)$$

Используя производные (если вы их знаете), уравнение (3) можно записать как

$$\ddot{x} = -\omega_0^2 x. \quad (4)$$

Так как производная от косинуса равна минус синусу, а производная синуса равна косинусу, то решение уравнения (4) будет иметь следующий вид:

$$x = A \cos(\omega_0 t + \varphi_0). \quad (5)$$

Здесь φ_0 — **начальная фаза колебаний** (определяется положением системы в начальный момент времени), A — амплитуда. Теперь понятно, как назвать введенную ранее величину: ω_0 — это **циклическая или круговая частота свободных колебаний**.

Частота колебаний ν и период T связаны с циклической частотой следующим образом:

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu \quad (6)$$

Выражение (5) фактически является определением гармонических колебаний. Если в какой-либо системе выполняется условие (3), то колебания будут гармоническими. Однако значение величины ω_0 зависит от вида колебаний. Для груза на пружинке это $\sqrt{k/m}$, для математического маятника (точечный груз на невесомой нити длины l) циклическая частота равна $\sqrt{g/l}$, где g — ускорение свободного падения.

На рис. 2 изображен график свободных гармонических колебаний при условии, что начальная фаза равна нулю. При наличии силы трения колебания будут затухающими (рис. 3). Их амплитуда будет уменьшаться.

Колебания могут быть не только свободными, но и **вынужденными**, когда есть некая периодическая вынуждающая сила с частотой ω . Частота установившихся колебаний равна частоте вынуждающей силы ω . Если менять частоту вынуждающей силы, то при ее приближении к собственной частоте колебаний ω_0 амплитуда колебаний резко возрастёт. Амплитуда достигает максимума при равенстве частоты вынуждающей силы частоте свободных колебаний. Это явление называется **резонансом** (рис. 4). Самый простой пример резонанса — раскачивание качелей. Если раз в период, когда качели находятся в верхней точки траектории, их подталкивать, то амплитуда колебаний качелей будет расти. При резонансе создаются наилучшие условия для передачи энергии от внешнего источника периодической силы к системе, поэтому амплитуда максимальна. Если бы не было сил трения, то амплитуда колебаний росла бы до бесконечности, но так как трение всегда есть, то бесконечно большой амплитуда не будет.

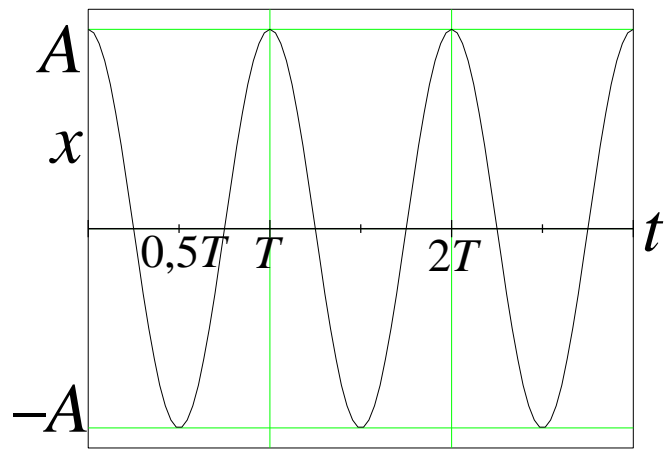


Рис. 2. Свободные гармонические колебания. Зависимость координаты x от времени.

Явление резонанса может быть и полезным и вредным. Так если по мосту проходит поезд или военные, особенно с лошадьми, то при равенстве частоты удара колес о стыки рельсов (или ударов ног) собственной частоте колебаний моста, мост начнет сильно изгибаться, что приведет к его разрушению. Если собственный период колебаний корабля

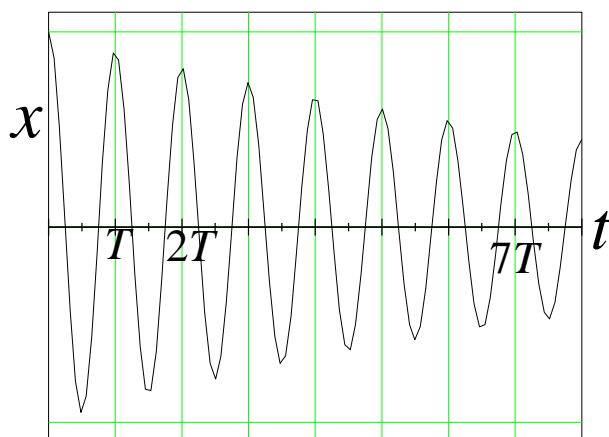


Рис. 3. Затухающие колебания.

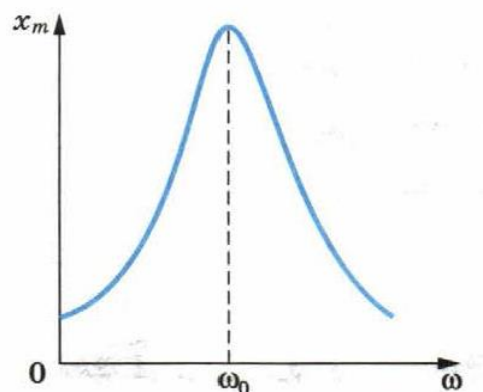


Рис. 4. Резонанс. Зависимость амплитуды x_m от частоты вынужденных колебаний [1].

совпадет с периодом волны на море, то качка усилится. Станок или стиральную машину необходимо уравнивать, иначе может случиться резонанс. С другой стороны с помощью явления резонанса можно легко раскачать качели или колокол, определить частоту колебаний.

Волны

Колебания могут распространяться в среде. К примеру, можно взять шнур и движением руки начать его колебать (рис. 5). Тогда можно увидеть, что колебания (в данном случае колебания шнура) распространяются в пространстве. Это явление называется волной. Если бросить камень в воду, то колебания будут распространяться во все стороны на поверхности. Расстояние, на которое распространится волна за время равное одному периоду колебаний, называется длиной волны λ . Введем **скорость волны** v . За время, равное одному периоду, волна должна, с одной стороны, пройти расстояние,



Рис. 5. Колебания шнура [1].

равное vT , а, с другой стороны, это расстояние должно быть равно длине волны. Отсюда следует, что частота, умноженная на длину волны равна скорости волны

$$\lambda v = v. \quad (7)$$

Если волна распространяется в направлении x (рис. 6), то смещение y меняется по формуле:

$$y = A \cos \left(\omega \left(t + \frac{x}{v} \right) \right), \quad (8)$$

учитывая формулу (7), формулу (8) можно записать как

$$y = A \cos(\omega t + \tilde{v} x), \quad (9)$$

где введено **волновое число** $\tilde{v} = 2\pi/\lambda$. Волновое число обозначает скорость изменения фазы с расстоянием. Наконец, если учесть **начальную фазу** (φ_0), то получим уравнение для волны

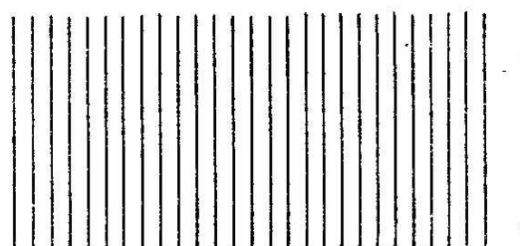
$$y = A \cos \left(\omega \left(t + \frac{x}{v} \right) + \varphi_0 \right) \quad (10)$$

Но что же такое смещение y в формулах (8) – (10) — это отклонение от равновесного значения величины, меняющейся в процессе колебаний. Так на рис. 6 колеблется сам шнур, при прохождении океанской волны колеблется вода, а в случае звуковой волны колебания испытывает давление воздуха или иной среды (воды, металла...).

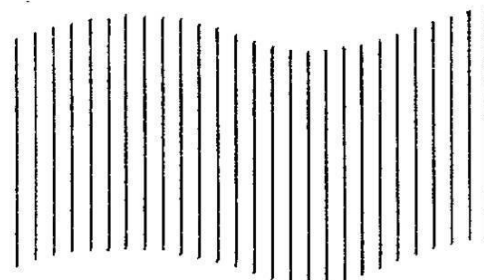


Рис. 6. (Сверху). Волна, распространяющаяся в направлении x [1].

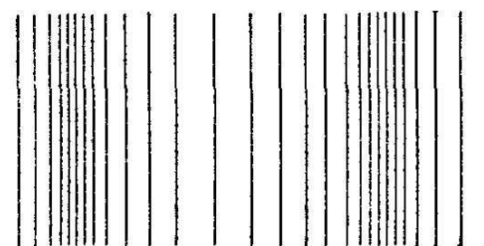
Рис. 7. (Справа) Схематическое изображение типов волн[2].



а) равновесие



б) поперечная волна



в) продольная волна

На рис. 6 волна распространяется по оси x , а колеблется в направлении y . Это поперечная волна, которая распространяется в одном направлении, а колеблется в другом. Кроме поперечных волн есть также продольные волн, в которых колебания совершаются вдоль направления распространения волны. Оба вида волн схематично показаны на рис. 7. В поперечной волне различают гребни и впадины, в продольной чередуются уплотнения и разрежения. К продольным волнам относятся звуковые волны, а к поперечным волнам — колебания шнура, океанские волны и электромагнитные волны.

Электромагнитные волны

Что же собой представляют электромагнитные волны? Электрическое поле описывается вектором напряженности электрического поля \vec{E} . Для магнитного поля, которое окружает магниты, есть аналогичная величина — напряженность магнитного поля \vec{H} . Вектор \vec{E} характеризует модуль и направление электрического поля, а вектор \vec{H} характеризует модуль и направление магнитного поля. Поля связаны (поэтому говорят об электромагнитном взаимодействии): изменение магнитного поля во времени порождает изменение электрического поля в пространстве, а изменение электрического поля во времени порождает изменение магнитного поля в пространстве. Поэтому возникшее в каком-либо месте электромагнитное поле распространяется в пространстве. Это и будет электромагнитная волна. На рис. 8 и рис. 9 показано распространение векторов и бегущая электромагнитная волна. Видимый свет (который мы обычно называем светом) также относится к электромагнитным волнам. Скорость света, как и любой электромагнитной волны, в вакууме равна 299 792 458 м/с. И это величина точная потому, что за эталон метра принято расстояние, которое свет проходит в вакууме за 1/299 792 458 с.

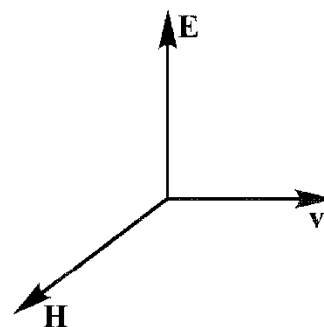


Рис. 8. Взаимное расположение векторов \vec{E} , \vec{H} и вектора скорости v в электромагнитной волне[3].

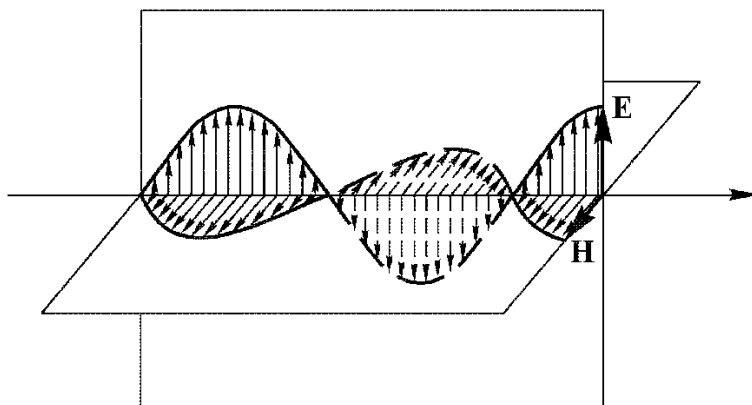


Рис. 9. Распространение в вакууме бегущей электромагнитной волны [3].

Видимый свет составляет очень небольшую часть электромагнитного излучения (примерно от 400 до 750 нм). От одного края диапазона видимого света до другого частота излучения (также как длина волны и энергия фотона) меняется менее чем в два раза (рис. 10). Для сравнения самые длинные радиоволны примерно в 10^{14} раз длиннее видимого излучения, а самые короткие волны гамма излучения — в 10^{20} меньше.



Рис. 10. Шкала электромагнитного излучения [4].

Если двигаться от видимого спектра в длинноволновую сторону спектра, то мы попадаем в диапазон инфракрасного излучения. Инфракрасное излучение мы ощущаем кожей — как тепло. Ближнее инфракрасное (ИК) излучение не воспринимается сетчаткой глаза, однако его можно регистрировать теми же приборами, в частности спектрометрами, что и видимый свет. Инфракрасный диапазон был найден первым из всех диапазонов электромагнитного излучения, кроме видимого излучения. Его нашел в 1800 году британский астроном Уильям Гершель. Расщепив солнечный свет призмой, он поместил термометр сразу за красной полосой видимого спектра. Термометр показал, что температура повышается, это значило, что термометр взаимодействует со световым излучением, недоступным человеческому взгляду.

Преломление света. Дисперсия

Луч, падающий на границу раздела сред (к примеру, воздух–вода) будет и преломляться, и отражаться (рис. 11). Угол отражения равен углу падения α , а угол преломления β связан с углом падения законом Снелла:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (11)$$

где n_1 — показатель преломления среды 1, а n_2 — показатель преломления среды 2. Каждая среда характеризуется своим показателем преломления — у вакуума это 1, у воздуха — 1,00029 (поэтому часто в задачах его принимают равным 1), у воды — 1,33, у оконного стекла около — 1,50, у алмаза — 2,42. Абсолютный показатель преломления n равен отношению скорости света в вакууме c к скорости света в среде v

$$n = \frac{c}{v}. \quad (12)$$

Хотя скорость света в вакууме не зависит от частоты волны, но скорость света в среде зависит, поэтому согласно формулам (11) и (12) свет разной частоты (длины волны) отклоняется на разные углы (рис. 12). Белый свет представляет собой смесь света разной частоты, и после прохождения призмы белый цвет разделяется на составляющие. Тоже

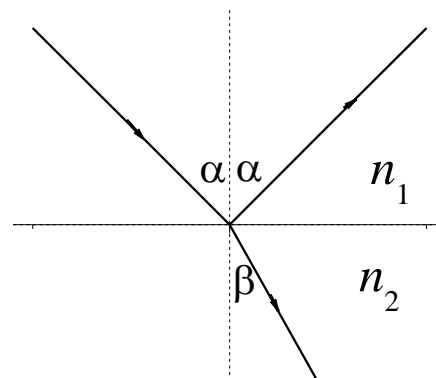


Рис. 11. Отражение и преломление света при $n_1 < n_2$.

явление можно наблюдать в виде радуги (свет преломляется в каплях воды). Зависимость показателя от частоты света, называется **дисперсией** (показателя преломления).

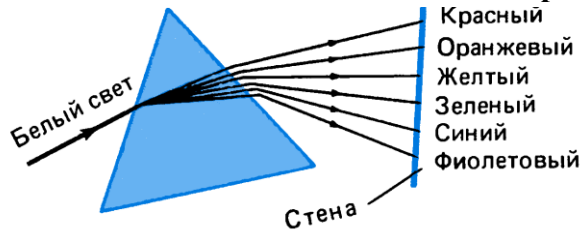


Рис. 12. Разложение белого цвета призмой [5].

Полное внутреннее отражение

На рисунке 11 луч из среды с меньшим показателем преломления попадает в среду с большим показателем преломления. Рассмотрим обратную ситуацию, когда луч из среды с меньшим показателем преломления попадает в среду с большим показателем преломления (рис. 13). Тогда

$$\sin \alpha = \frac{n_2}{n_1} \sin \beta. \quad (13)$$

Очевидно, что максимально возможный угол $\alpha = 90^\circ$, этому углу соответствует угол β_0 (такой, что $\sin \beta_0 = n_1/n_2$). При угле большем, чем β_0 наступает полное внутреннее отражение. При обычном отражении (как на рис. 11 и 13) часть света поглощается при каждом отражении. Таким образом, луч ослабляется тем больше, чем больше проходит отражений. Но при полном внутреннем отражении весь свет передается дальше, и нет потери энергии. Явление полного внутреннего отражения позволяет передавать сигнал на огромные расстояния, используя трубку, называемую волноводом. В одном кабеле помещается множество волноводов, что позволяет одновременно передавать множество сигналов.

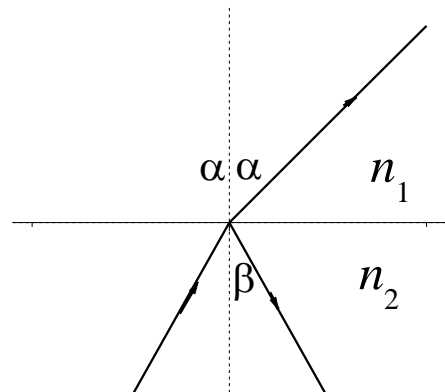


Рис. 13. Отражение и преломление света $n_1 < n_2$.

Интерференция и дифракция

Когда две или более волны накладываются друг на друга, то если их гребни или впадины совпадают, то волны объединяются, составляя одну большую волну, а если гребни одной волны совпадут с впадиной другой волны, то у волны будет небольшой гребень, или гребня вообще не будет. В результате получается интерференционная картина – сложная структура, которая распространяется в пространстве и времени при наложении волн. Используя формулу (8), можно написать сумму двух **когерентных волн** (их амплитуда и частота равны) с разными начальными фазами φ_1

$$y = A \cos \left(\omega \left(t + \frac{x}{v} \right) + \varphi_1 \right) + A \cos \left(\omega \left(t + \frac{x}{v} \right) + \varphi_2 \right). \quad (14)$$

Учтя формулу для суммы косинусов

$$\cos A + \cos B = 2 \cos \frac{1}{2}(A + B) \cdot \cos \frac{1}{2}(A - B), \quad (15)$$

получим из формулы (14)

$$y = 2A \cos \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2) \cdot \cos \left(\omega \left(t + \frac{x}{v} \right) + \varphi_1/2 + \varphi_2/2 \right). \quad (16)$$

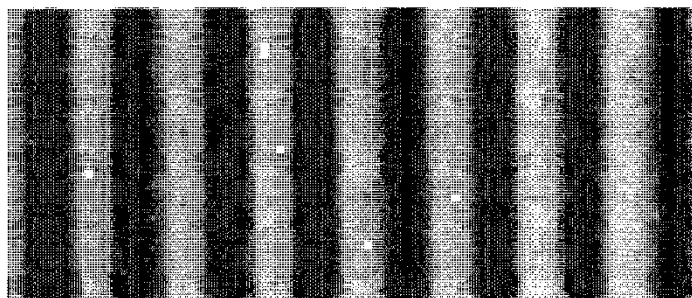


Рис. 14. Интерференционные полосы, полученные при отражении света от поверхности клина [3].

В формуле (16) амплитуда равна $2A \cos \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2)$.

Очевидно, что она (здесь важен только модуль) меняется от 0 до 2. Когерентные лучи получают, разделяя луч света от одного источника, используя отражение или щели. Пример интерференционной картины можно увидеть на рис. 14.

Другим явлением, связанным с волновой природой света, является дифракция. Волны огибают края препятствий. Особо отчетливо это видно, если размеры препятствий сравнимы с размерами волны, но его можно заметить и на краю препятствий. Дифракцию звуковой волны можно наблюдать и в быту — мы слышим звук из-за угла дома, стоя за забором и так далее. Изображение на экране источника света (если размеры до экрана много больше, чем размеры источника) будет состоять из темных и светлых полос, как на рис. 15. Дифракция света показывает, что геометрическая оптика лишь приближение, которое возможно, если длина волны света много меньше характерных размеров объектов. Явления интерференции и дифракции свойственно только волнам.

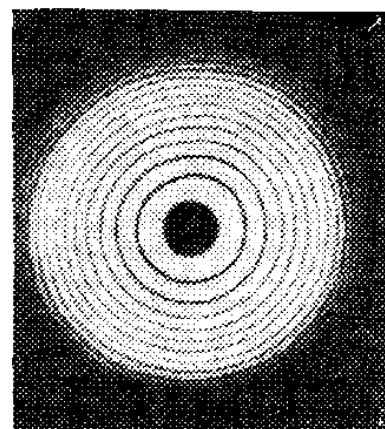


Рис. 15. Изображение светящегося диска, полученное с помощью телескопа [2].

Природа света. Волна или частица?

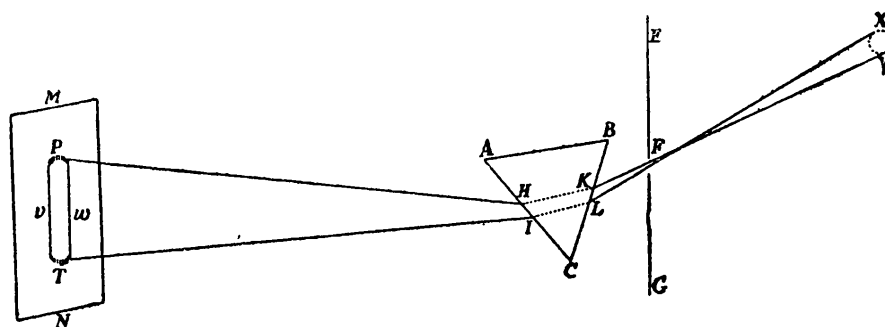


Рис. 16. Рисунок из книги Ньютона «Оптика» (1727, на основе лекций 1668–1669 года). Свет от Солнца XU проходит через узкое отверстие F . Лучи расходятся, проходя через призму. Конец P окрашен в фиолетовый цвет, T — в красный. Между ними находятся остальные цвета.

Таким образом, мы подходим к вопросу, что такое свет. Еще со времен Древней Греции было известно о прямолинейном распространении света, его преломлении и отражении. Демокритом и Эпикуром была высказана мысль, что свет — это некая частица. Дискуссия о том, что такое свет, стала актуальной в конце XVII века с развитием оптики. В книге Исаака Ньютона «Оптика» описано, разложение белого свет при помощи призмы — получение цветов от красного до фиолетового (рис. 16). Ньютон предположил, что свет состоит из частиц, которые тогда называли корпускулами, что хорошо объясняло опыт с преломлением света. Современник Ньютона Христиан Гюйгенс предположил, что свет — это волна. Таким образом, ему удалось объяснить явление астрономической рефракции (преломление в атмосфере световых лучей объектов на небе, приводящее к изменению их положения на небосводе). На рисунке из книги «Трактат о свете» Гюйгенса видно, что атмосфера неоднородна, и что длина волны света уменьшается при приближении к земле (рис. 17). Теперь мы знаем, почему это так — чем больше плотность воздуха, тем больше его показатель преломления. Это значит, что свет в воздухе вблизи земли имеет меньшую скорость, а значит его длина волны меньше, чем в высоких слоях атмосферы. Кроме того **Гюйгенс** выдвинул **принцип**, названный его именем: *Каждую точку среды, которую достигла волна, можно рассматривать как источник вторичных сферических волн.*

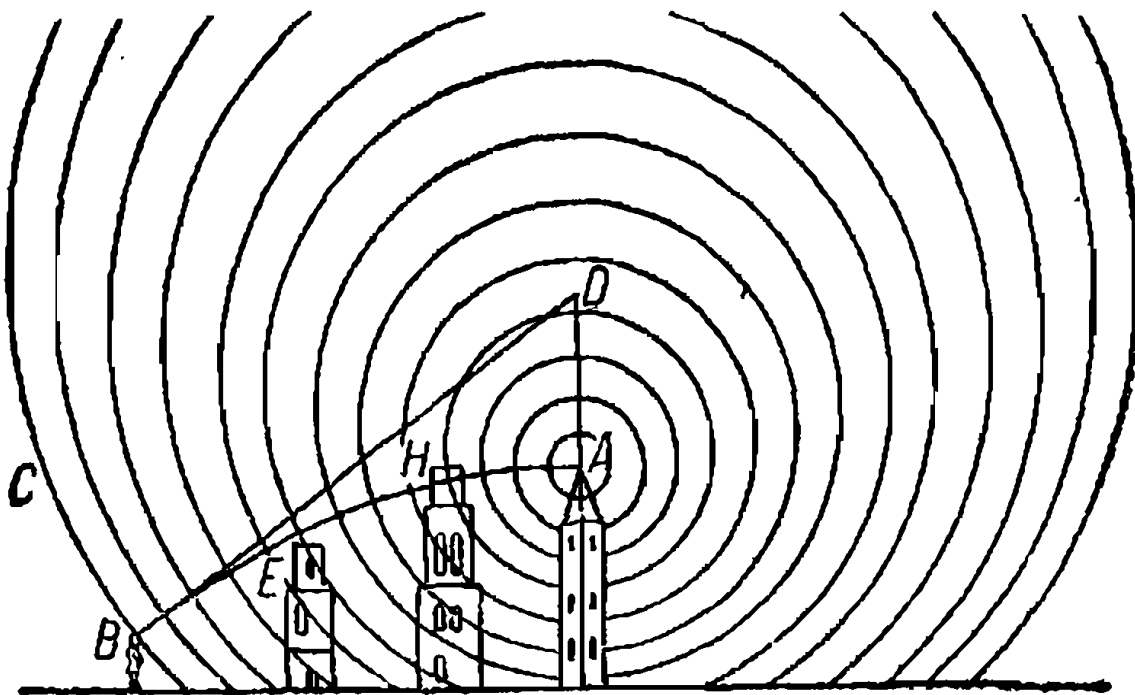


Рис. 17. Схематичное изображение волнового распространения света из книги Гюйгенса «Трактат о свете» (1690). Из-за изменения длины волны наблюдателю B кажется, что свет распространяется по прямой BD вместо AHD , а источник света A находится в точке D .

Эксперименты с преломлением света были более наглядными, и до начала XIX века преобладало представление, что свет представляет собой поток частиц. Однако все изменилось в начале XIX века, начиная с опытов Томаса Юнга (1802) и Огюстена Жана Френеля (1815), продемонстрировавших интерференцию света, хотя надо отметить, что отдельные проявления интерференции и дифракции света были известны еще с XVII века. В опыте Юнга в точке A находится источник малого размера (Юнга использовал малое отверстие, освещенное интенсивным источником света). Согласно принципу Гюйгенса, он становится, источником полусферических волн. Волны света падают на два малых отверстия B_1 и B_2 . Те становятся новыми источниками волн (одинаковой частоты и с постоянной разностью фаз). Волны перекрываются и в конкретной точке D , в зависимости от разности хода (то есть от разности пути, который проходит свет от источника B_1 и источника B_2) они усиливают или ослабляют друг друга. В результате получается картина чередования светлых и темных полос. Если источник A излучает свет одной длины волны (что было недоступно Юнгу, но возможно сейчас), то получим множество полос, а вот если этот источник белого света, то все полосы кроме центральной будут окрашены. Так произойдет потому, что белый свет – это смесь света разных цветов

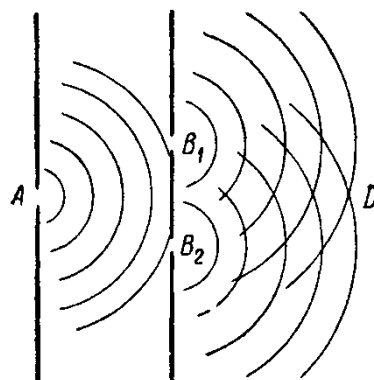


Рис. 18. Схема опыта Юнга [6].

(то есть разных длин волн), а положения интерференционных максимумов (расстояния между длинами волн) зависит от длины волны.

В 1815 году Огюстен Жан Френель продемонстрировал интерференцию света с помощью зеркал. Были и другие опыты с интерференцией и дифракцией, развивалась волновая теория. Казалось бы, прав Гюйгенс, и свет – это волна, тем более что, после создания электромагнитной теории Максвелла, а затем опытов Герца 1888 года, стало ясно, что свет — это электромагнитная волна. Однако в 1887 году было открыто явление **фотоэффекта** — при освещении металлической пластинки из нее (при некоторых условиях) вылетали электроны. Косвенным образом можно померить скорость этих электронов. Число вылетающих электронов зависело от интенсивности света, однако существовала минимальная частота (она своя для каждого вещества), при которой фотоэффект еще возможен. В 1905 году Альберт Эйнштейн предложил объяснение фотоэффекта через введения **кванта света**. Свет поглощается (и как стало ясно из других явлений и испускается) порциями – квантами. Позже квант света называли **фотоном**. Строго говоря, идея квантов была выдвинута Максом Планком в 1900 году. С его помощью ему удалось получить, соответствующую опытам формулу для распределения излучения **абсолютно чёрного тела** (тела, которое поглощает все падающие на него лучи, рис. 20), однако, Планк не считал, что кванты существуют в реальности, для него это была математическая абстракция, именно Эйнштейн объяснил новое понятие.

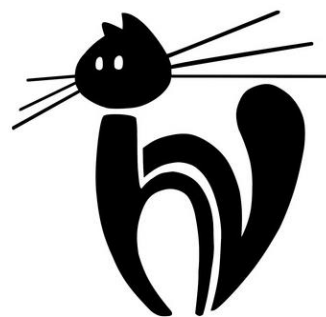


Рис. 19. Эмблема физфака.

Понятие кванта связано с тем, что некоторые величины могут изменяться непрерывно, другие изменятся только порциями, которые уже невозможно дальше уменьшать. Эти неделимые порции и называются элементарными квантами данных величин. Квантом электромагнитного излучения является фотон. Энергия фотона однозначно связано с его частотой, а значит и с длиной волны

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (17)$$

где постоянная Планка $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Формулу энергии фотона («аш-нюшку») можно увидеть на эмблеме физфака (рис. 19). Фотоэффект возможен, если фотон имеет энергию, не меньшую, чем **энергия ионизации**.

Таким образом, стало ясно, что свет — это частица. Но при этом из наличия интерференции и дифракции следовало, что свет — это точно волна. Как это ни парадоксально, но свет обладает свойствами и волны и частицы. Это была новая революционная идея, и понадобилось время и множество экспериментов, чтобы убедиться, что свет действительно квантуется. И важную роль в понятии, что такое свет, сыграло изучение спектров. Попробуем разобраться, что это такое.

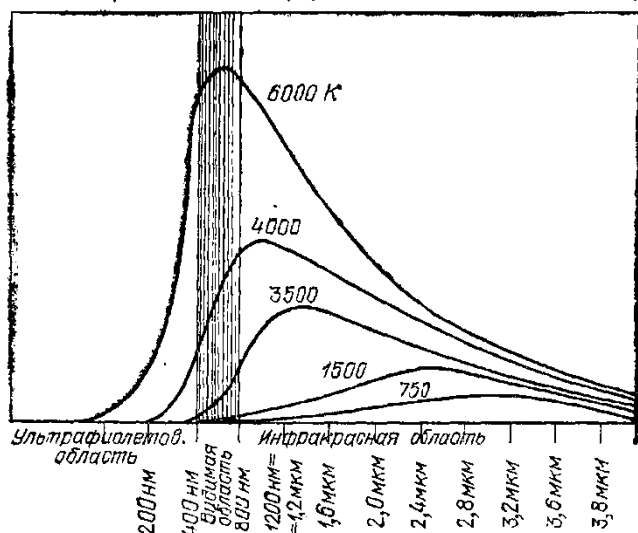


Рис. 20. Зависимость интенсивности излучения от длины для абсолютно черного тела при различных температурах [2].

Спектры

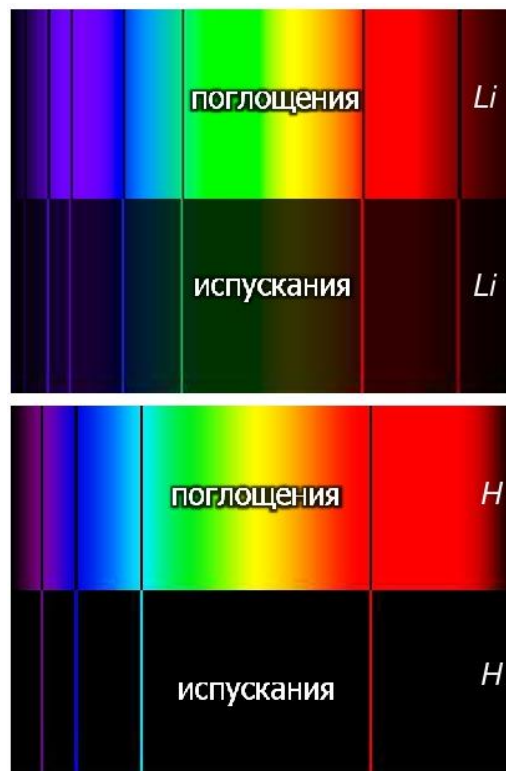


Рис. 21. Спектры поглощения и испускания для лития и водорода.

Опыты Ньютона показали, что солнечный свет имеет сложный состав и является совокупностью простых цветов, что и называется спектром. Для других источников свет, будь то свеча или электрическая лампочка, получим, при разложении белого света призмой, примерно такую же картину, но сравнивая яркость линий в спектрах от разных источников можно увидеть, что яркость разная. У солнечного света более яркими будут зеленые линии, у свечи — красные или желтые. Энергия, которую несет свет от источника, распределяется по длинам волн (частотам). В спектроскопии говорят об интенсивности излучения, имея в виду именно энергию излучения для данной длины волны.

Спектр — совокупность длин волн или частот света, а также распределение их интенсивностей. В опыте Ньютона получается спектр в виде сплошной полосы, такой сплошной спектр возникает, если нагреть вещество до температуры в нескольких тысяч кельвинов. В идеальном случае абсолютно черного тела, которое поглощает все падающие на него лучи, спектр зависит только от температуры (рис. 20). Но если нагреть газ малой плотности, то мы получим иную картину — отдельные линии. Это спектр испускания. Если свет, который излучает газ, пропустить через призму, то мы получим спектр, характерный лишь для данного вещества. Если же, напротив, направить свет от источника через менее горячий газ, то мы получим черные линии (отсутствие света) в непрерывном спектре (рис. 21). Это спектр поглощения. Важно отметить, что цветные линии в спектре испускания имеют ту же частоту, что и чёрные линии в спектре поглощения. У всех элементов наблюдается совпадение линий испускания с линиями поглощения. Эти линии

уникальны, и их часто сравнивают с отпечатками пальцев. Как отпечатки пальцев однозначно определяют человека, так и спектральные линии однозначно определяют вещество.

Впервые спектральные линии были обнаружены английским физиком и химиком Уильямом Волластоном в 1802 году. Однако, из-за плохого качества стекла того времени, он решил, что спектральные линии зависят от яркости пламени и материала призмы. В 1834 году английский химик Уильям Генри Фокс Тальбот обнаружил желтую линию в спектре пламени фитиля, смоченного в поваренной соли, а также красную линию в спектре фитиля, смоченного в стронциевой соли. Данное явление называли пробой на окрашивание пламени. При нагревании в пламени вещества, содержащегося в виде ионов (в соли или кислоте), пламя окрасится в определенный цвет. Яркий оранжево-жёлтый означает присутствие натрия, ядовито-зелёный — бора, фиолетовый — калия, а карминно-красный — лития.

Затем, в 1857 году Густав Кирхгоф и Роберт Вильгельм Бунзен изобрели горелку, названную бунзеновской горелкой или горелкой Бунзена (рис. 22), у которой пламя имеет высокую температуру и очень малую светосилу, чтобы цвет пламени не мешал видеть спектры. Они доказали, что спектральные линии однозначно характеризуют химические элементы, которые их излучают. Это позволило развиваться новому методу — спектральному анализу. С его помощью были разделены близкие по химическим свойствам лантаноиды, открыто около десятка новых элементов, и к началу XX века спектральный анализ новых элементов (а потом и соединений) стал нормой.

Изучая спектр какого-то вещества можно по спектральным линиям определить состав вещества. Если мы, используя хороший прибор, посмотрим на солнечный свет, который мы воспринимаем как белый, и который как доказал Ньютон состоит из смеси цветов, то мы увидим, что в спектре ряд черных полосок (что означает меньшую интенсивность света этой частоты) на фоне полного спектра. Линии в спектре Солнца (рис. 23) были открыты и описаны немецким физиком Йозефом Фраунгофером еще в 1814–1815 годах, основным линиям он приписал буквы. Позже они были идентифицированы — так две линии под номером D означают желтый **дублет** (две близкие линии, которые не всегда можно разделить) натрия, именно этот желтый свет мы видим, когда поваренная соль (NaCl) попадает в пламя.

Именно в спектре Солнца во время солнечного затмения 1868 года французский астроном Пьер Жансен впервые обнаружил ярко-желтую линию с длиной волны 587,56 нм и дал ее номер D_3 . Элемент с такой линией не был известен на Земле, и его называли гелий (от греческого названия Солнца). Лишь в 1881 гелий был найден на Земле.



Рис. 22. Горелка Бунзена.

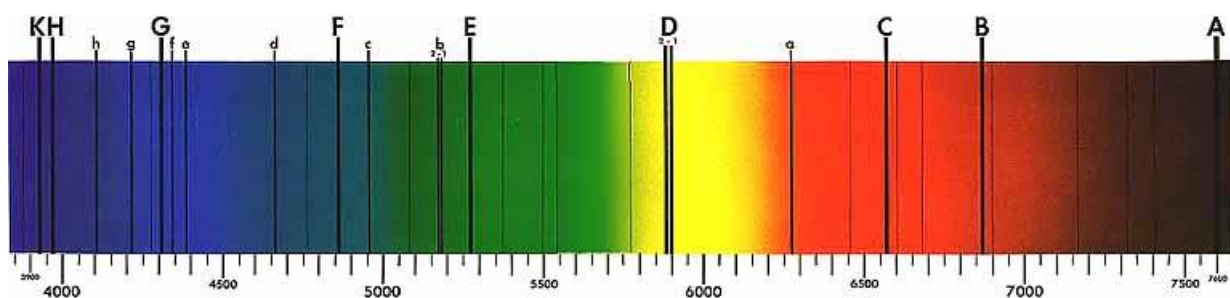


Рис. 23. Спектр Солнца. Показаны линии Фраунгофера.

В спектре Солнца видно, что некоторые линии совершенно черные, а некоторые лишь менее яркие, чем их окружение. Наглядно видно, что линии имеют не только частоту, но и интенсивность. Интенсивность линий, как в спектре поглощения, так и испускания, определяется количеством энергии, которая была поглощена или излучена. По интенсивности отдельных линий можно определить, сколько какого вещества в образце, хотя задача это и нетривиальная.

Единицы измерения. Обратные сантиметры

Прежде, чем перейти к дальнейшим рассуждениям, надо отметить, что физики используют разные единицы измерения для одних и тех же физических величин. Расстояние могут мерить в ангстремах, метрах, астрономических единицах, парсеках, световых годах, боровских радиусах и прочем. Это происходит потому, что лучше пользоваться единицами измерения, которые имеют для данной задачи нужный масштаб. Так за астрономическую единицу выбрано среднее расстояние от Земли до Солнца 149 597 870 700 м, и если мы изучаем Солнечную систему, расстояние, выраженное в астрономических единицах, сразу говорит нам о сравнительном масштабе. Если же мы имеем дело с расстоянием между атомами, то удобно использовать ангстрем Å (10^{-10} м) поскольку приблизительные размеры атомов равны нескольким ангстремам.

В спектроскопии кроме частоты и длины волны используют волновые числа $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = E/hc$, обычно измеряемые в обратных сантиметрах (см^{-1}), так как для фотона энергия, частота и длина волны в вакууме однозначно связаны (формула 17). 1 см^{-1} соответствует примерно $2,99793 \cdot 10^{10}$ Гц и примерно $1,98618 \cdot 10^{-23}$ Дж.

Часто говоря про частоту (ν), имеют в виду волновое число ($\tilde{\nu}$), опуская при этом тильду. В инфракрасном диапазоне энергия фотона меняется от 10 см^{-1} , до 14000 см^{-1} . Частоту часто измеряют в ТГц, а длину волны в мкм. Кроме того для энергии часто используют эВ (электронвольты)

$$1 \text{ эВ} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Спектр водорода

Линии в атомных спектрах распределяются не беспорядочно, но во многих случаях объединяются в группы, которые называют сериями. В 1885 швейцарский математик Иоганн Бальмер открыл первую такую серию (рис. 24). Он обнаружил, что длины волны ряда линий в спектре водорода подчиняются простому правилу:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (18)$$

где n — целое число, $n > 2$, $R \approx 109678 \text{ см}^{-1}$ — постоянная Ридберга.

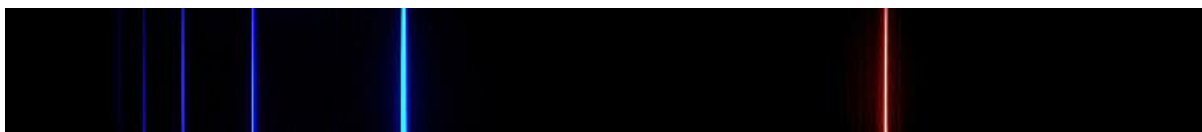


Рис. 24. Серия Бальмера в спектре водорода.

Серия, названная серией Бальмера, состоит из красной, голубой, синей, фиолетовой линии и множества линий в ультрафиолетовом диапазоне. Наибольшую интенсивность имеет красная линия (справа на рис. 24). В 1906 году была найдена еще одна серия — серия Лаймана, она полностью находится в ультрафиолетовом диапазоне, поэтому ее было сложнее обнаружить. Для нее

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (19)$$

где n — целое число, $n > 1$.

Затем была найдена эвристическая формула нахождения таких серий:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (20)$$

где n и m — целые числа, $n > m$. И в 1908 году была экспериментально обнаружена серия Пашена

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (21)$$

где n — целое число, $n > 3$.

В конце XIX века спектроскопия плодотворно развивалась, но как опытная, эмпирическая наука. Однако с открытием спектральных серий, стало ясно, что точные зависимости (серия Бальмера выполняется с точностью до шести значащих цифр) не могли быть случайностью, но объяснить зависимости удалось далеко не сразу. И что оказалось самым удивительным для ученых того времени — спектры оказались связаны со строением атома.

Опыты Резерфорда

К концу XIX века практически все физики убедились, что атомы реально существуют. Но что собой представляют атомы? Первый шаг был сделан Джозефом Джоном Томпсоном, который в 1897 открыл электрон. А в 1903 – 1909 годах английский физик Эрнест Резерфорд провел серию опытов, из которых стало ясно, что ядро атома много меньше размера атома. Резерфорд пропускал параллельный пучок излучения (α -частицы и β -частицы) через тонкую металлическую (в том числе золотую) фольгу (рис. 25). β -частицы (электроны) отклонялись при прохождении через фольгу, однако поведение α -частиц было неожиданным. Большая их часть проходила фольгу без изменений, однако небольшая часть α -частиц отклонялись значительно больше (на 90° и более, они даже возвращались обратно). Это доказывало (на основе теории столкновения/рассеяния частиц), что положительно заряженная часть атома небольшая, но

очень массивная. Кроме того, из формул для столкновения/рассеяния частиц, можно было рассчитать, что заряд атома равен Ze , где e — заряд электрона (он уже был известен), а Z — целое число, примерно равное половине атомного веса. Была выдвинута гипотеза (позже подтвердившаяся), что Z равно порядковому номеру элемента (теперь мы знаем, что Z — это число протонов). Также стало ясно, что размер положительного заряда атома равен приблизительно 10^{-15} м. К этому времени было уже известно, что размер атома гораздо больше порядка 10^{-9} м. Появилась гипотеза положительно заряженного ядра атома. Почти вся масса атома сосредоточена в этом ядре, но оно значительно меньше размера атома. Затем была предложена гипотеза планетарной модели атома, поскольку в законе Кулона, как и в законе всемирного тяготения Ньютона, сила взаимодействия частиц обратно пропорциональна квадрату расстояния между частицами. В планетарной модели в центре атома находится ядро (как Солнце), а по орбитам, сравнимым с размерами атома вращаются электроны (как планеты). Но в модели возникла проблема — заряженная частица (электрон) движется с ускорением (так всегда бывает, если траектория криволинейная). Однако согласно законам классической физики (электродинамики) заряженная частица, движущаяся с ускорением, должна постоянно излучать энергию (электромагнитную волну). При движении по круговой орбите частицы (в данном случае электроны) всегда имеют центростремительное ускорение, поэтому атомы должны были бы постоянно излучать свет, теряя энергию, но тогда электрон вскоре упадет на ядро. Все атомы, а не только радиоактивные атомы (правильно говорить изотопы, но этого понятия тогда не было) были бы нестабильны, а это противоречит опыту. Таким образом, в рамках классической физики, не удалось построить стабильную модель атома (были и другие попытки, но тоже неудачные).

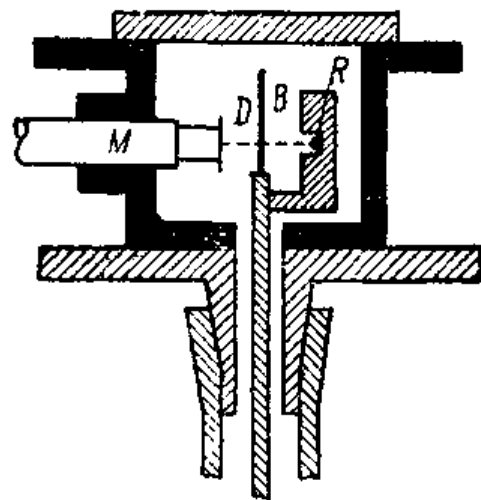


Рис. 25. Схема опыта по рассеянию α -частиц. R — радиоактивный препарат, являющийся источником частиц, B — лист металлической фольги, D — экран, покрытый специальным материалом: α -частицы попадая на него вспыхивают, M — движущийся микроскоп, через который можно подсчитывать число вспышек [6].

Создание квантовой физики

Опыты Резерфорда, как и открытие в самом конце XIX века радиоактивности, усугубили проблемы классической физики. К концу XIX века сложилась, как тогда казалось, ясная картина мира, основанная на механике Ньютона — сейчас ее называют классической физикой (в нее также входит термодинамика, теория электромагнетизма, гидродинамика и прочее). Однако постепенно становились известными все больше физических явлений, которые противоречили классической физике. Это и независимость скорости света от направления движения Земли, и фотоэффект, а также, наличие линейчатых спектров у атомов.

Первое время (примерно до начала 1910-х) новые явления пытались объяснить с точки классической физики. Такой попыткой и была планетарная модель атома, но она

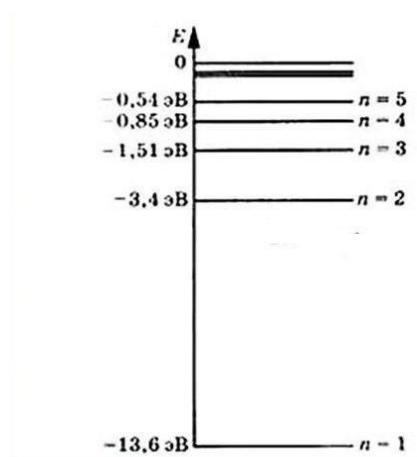
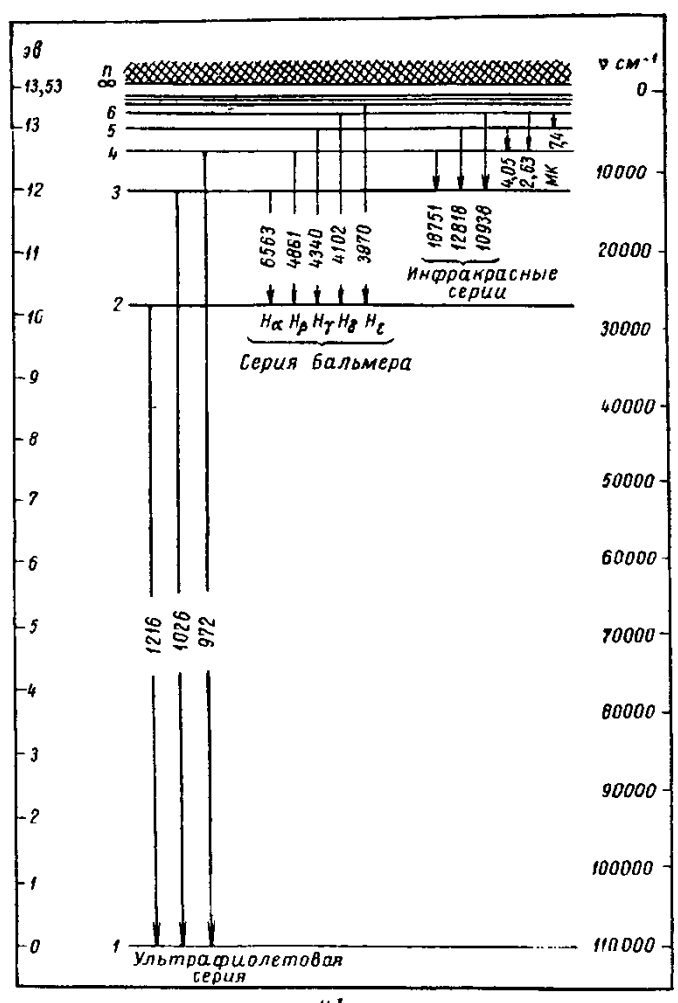


Рис. 26. Уровни энергии атома водорода. Слева – упрощенная схема с несколькими уровнями, справа – более подробная схема [6].



оказалась не слишком удачной. Нужны были новые идеи, и тут на помощь пришли атомные спектры. В 1913 году датчанин Нильс Бор завершил статью «О строении атомов и молекул», давшую начало квантовой теории. Ему удалось одновременно объяснить опыты Резерфорда и серии (Лаймана, Бальмера, Пашена...) для водорода.

В полуклассической-полуквантовой теории Бора к планетарной модели атомов было добавлено допущение о дискретности энергий. Для водорода энергия электрона при нахождении на уровне n равна $-\frac{Rch}{n^2}$, где n — целое положительное число (рис. 26). Для обозначения энергии уровней водорода часто использует формулу $E_n = \frac{-13,6\text{эВ}}{n^2}$. Атом излучает (поглощает энергию) в том случае, когда электрон с одной орбиты переходит на другую. Это объясняет спектральные серии водорода, согласуется с опытами Резерфорда и наличием энергии ионизации в фотоэффекте (для водорода это 13,6 эВ). Разумеется, для физической теории хорошего объяснения известных явлений недостаточно. Теория должна предсказывать новые явления. Поэтому были проведены ряд опытов, в том числе в 1914 опыты Джеймса Франка и Густава Герца, которые в экспериментах с соударением атомов ртути доказали дискретность внутренней энергии атомов.

Законы квантовой физики

Однако теория Бора имела свои недостатки: численно не объясняла интенсивности спектральных линий и хорошо работала только для водорода, и, отчасти для щелочных

металлов (они подобны водороду, так как имеют только один электрон на последней валентной оболочке). Общие правила для микромира (атомов, электронов и других объектов) были разработаны в 1926 – 1927 году Шредингером, Гейзенбергом и Бором. Они смогли получить непротиворечивое и соответствующее эксперименту описание микромира. Новая наука получила название квантовой механики. Вместе с квантовой электродинамикой, описывающей поведение фотонов, квантовая механика является частью квантовой физики. Из законов квантовой механики стали ясны и спектральные серии и периодичность свойств атомов в таблице Менделеева. Но прежде, чем квантовая физика стала научной теорией, причем фундаментальной (то есть ниоткуда не выводимой) научной теорией, были проверены следствия, полученные на основе ее постулатов (так в физике называются аксиомы). Это были как прямые опыты (например, опыты по дифракции электронов 1927 года), так и изучение спектров атомов и молекул. Были (в первое время), разумеется, и скептики, которые пытались (но не смогли) доказать, что законы квантовой механики неверны.

Важно понять, что законы квантовой механики другие, и микротела ведут себя необычно с точки зрения привычных для нас законов классической физики («здравого смысла»). К этому просто надо привыкнуть. Однако в пределе, при макроразмерах, описание при использовании квантовой механики перейдет в описание согласно законам классической физики. Это называется **принципом соответствия**. Классическая физика, описывающая предметы более простым способом, продолжает действовать при условии, что мы находимся в макром мире, а также (согласно теории относительности) движемся со скоростями много меньше скорости света, и вблизи нас нет массивных объектов. Даже для описания взаимодействия атомов друг с другом во многих задачах можно использовать классическую физику. Но описывать взаимодействие атомов в молекуле, а тем более взаимодействия внутри атома, корректно можно лишь с помощью квантовой механики или, как минимум, используя **квазиклассические** представления (совмещая квантовую механику и классическую физику). Законы классической физики достаточно точно описывают систему, если все переменные, имеющие размерность действия (Дж·с), очень велики по сравнению с постоянной Планка (h). Для объектов макромира это условие выполняется с огромным запасом в десятки порядков, поэтому в макром мире мы продолжаем использовать классическую физику – при большой простоте законов она даст такую же точность, как и квантовая физика. Надо только знать ограничения на использование классической физики.

Важным законом квантового мира является **корпускулярно-волновой дуализм**. В квантовой физике есть волны-частицы, а в классической физике есть либо частицы, либо волны. Классическая частица (корпускулы) ведет себя подобно маленькому твердому шарiku. У нее есть координаты и импульс, она сталкивается, мгновенно обменивается энергией с другими частицами. Классическая волна ведет себя подобно волне на поверхности воды. Волны складываются, при этом результирующая амплитуда может быть равна нулю (интерференция). Волны могут огибать препятствия (дифракция). Энергия волны распределена по пространству. Таким образом, видно, что свойства волны и частицы совершенно разные, в классической физике ничто не могло быть одновременно частицей и волной, а квантовые объекты одновременно являются и волнами и частицами, но есть явления, в которых превалирует одно из свойств. Свет, который мы привыкли считать волной, порой ведет себя так, будто состоит из потока частиц (фотонов), а

элементарные частицы, такие как электрон или даже массивный протон, нередко проявляют свойства волны. Когда рассматриваются процессы поглощения и испускания энергии, доминируют корпускулярные свойства. Если же мы описываем, где может находиться квантовая частица, то её надо описывать как волну. Когда мы пытаемся описать такие объекты в рамках классической физики, то оказываемся в том же положении, что и герои притчи о слепых мудрецах и слоне. Каждый из них смог потрогать только часть слона, и поэтому каждый настаивал на своем — на том, что слон похож на веер, дерево, веревку, змею, стену или копьё. То, что микрообъекты надо описывать и как волны и как частицы, и что два принципа дополняют друг друга, называется **принципом дополнительности**. Принцип дополнительности — констатация корпускулярно-волнового дуализма. Оба представления отнюдь не противоречат друг другу — они именно дополняют одно другое, что и отражено в названии принципа. Волновые и корпускулярные аспекты поведения микрочастиц связаны соотношением де Бройля:

$$mv = h/\lambda. \quad (22)$$

В атоме существует небольшое количество орбит, на которых волновое и корпускулярное представление об электроны совпадают. Именно эти орбиты и оказываются **разрешенными** в модели атома Бора.

Для описания атомов также важен **принцип Паули**. Согласно ему в одном квантовом состоянии может находиться не более одного фермиона. Фермионами являются электроны, протоны, нейтроны и ряд других частиц. А вот на бозоны (например, фотоны) принцип Паули не распространяется. Принцип Паули объясняет заполнение электронами энергетических уровней в атоме, а значит и расположение атомов в таблице Менделеева.

Еще одним законом квантовой механики является **принцип неопределенности Гейзенберга**. Он гласит, что

$$\Delta x \Delta v > h/m, \quad (23)$$

где Δx — неопределенность пространственной координаты микрочастицы, Δv — неопределенность скорости частицы, m — масса частицы. Также принцип неопределенности относится к неопределенности энергии состояния ΔE и времени жизни в этом состоянии Δt

$$\Delta E \Delta t > \frac{h}{2\pi}. \quad (24)$$

В мире квантовых явлений любое измерение воздействует на систему. Сам факт проведения нами измерения, например, определение местоположения частицы, приводит к изменению ее скорости, причем непредсказуемому. Если нам удастся абсолютно точно определить одну из измеряемых величин, неопределенность другой величины будет равняться бесконечности, и о ней мы не будем знать вообще ничего.

Рассмотрим два примера. Возьмем электрон в атоме. Его принадлежность к атому означает, что мы знаем его местоположение с точностью до 10^{-10} м. Учтем, что масса электрона равна $9 \cdot 10^{-31}$ кг, тогда получим, что $\Delta v = 6,6 \cdot 10^6$ м/с. А согласно классическим представлениям скорость электрона на орбите должна достигать 10^6 м/с. То есть неопределенность величины больше самой величины. Поэтому нельзя, в классическом смысле, говорить о скорости электрона на орбите. Однако если взять малую по массе частицу, но не микрочастицу, то результат будет иной. Пусть масса частицы 10^{-15} кг, а ее

координата нам известная с точностью до одного микрона (10^{-6} м), тогда скорость частицы мы можем определить с точностью до 10^{-6} м/с. Это принцип соответствия в действии — даже для столь малых частиц мы можем использовать классическую физику.

Атомные спектры.

Рассмотрим теперь строение атомов, уже на основе квантовой механики. Ядро атома массивное и относительно неподвижно, поэтому большая часть характеристик атомов определяется строением их электронной оболочки. С точки зрения квантовой механики нельзя говорить, что электроны двигаются по определенным траекториям, а лишь о распределении электронной плотности в атоме (электрон можно считать электронным облаком), однако в атоме есть уровни энергии, как и в модели Бора. Уровни энергии электронов в атоме квантуются, то есть представляют собой некоторый набор значений — дискретный или непрерывный или частично дискретный и частично непрерывный. В атоме, если энергия меньше некоторой энергии (энергии ионизации), набор энергий дискретный (рис. 27). Любое изменение энергии атома связано со скачкообразным переходом из одного состояния в другое (рис. 28). При переходе с нижнего уровня на верхний атом поглощает фотон, а при переходе с верхнего на нижний — испускает фотон. Энергия этого фотона равна разности энергий (начальной E_i и конечной E_j)

$$|E_i - E_j| = h\nu. \quad (25)$$

Одно из следствий формулы (24), что если есть две линии в спектре, то найдется еще одна, равная сумме (или разности) частот.

С помощью уравнений квантовой механики можно аналитически рассчитать (то есть получить для них выражение) уровни энергии атома водорода. Также можно приближенно рассчитать уровни щелочных металлов, так как у них все один валентный электрон и их можно рассматривать как водородоподобные атомы, состоящие из одного иона и одного электрона (He^+ , Li^{2+}). Оптические спектры таких атомов действительно похожи на атом водорода. Для расчета спектров более сложные атомы используют различные приближенные методы. Это типичная ситуация в физике — так нельзя в общем случае аналитически решить задачу гравитационного взаимодействия даже трех тел, однако в астрономии и космонавтике такие задачи успешно решаются численными методами.

Итак, каждому атому соответствует свой набор стационарных состояний с определенными энергиями, а каждому переходу между стационарными уровнями соответствует своя частота, поэтому каждый химический элемент имеет свой набор

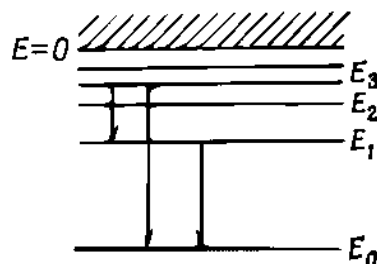


Рис. 27. Схема уровней энергии в атоме. Показаны лишь несколько уровней энергии. Уровень энергии ионизации отмечен как $E=0$.

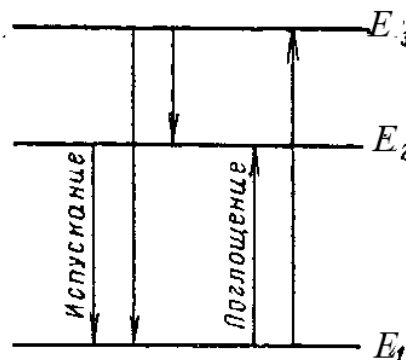


Рис.28. Поглощение и испускание фотона в атоме.

спектральных линий. Атом может бесконечно долго находиться в основном состоянии (E_1 на рис. 28 или E_0 на рис. 27) с самой низкой энергией. Если пропустить через вещество излучение, то частично поглотятся фотоны, чья энергия равна разности энергии между уровнями в атоме (спектр поглощения, рис. 21). Для того что бы получить спектр испускания надо возбудить атомную систему. Это делают, например, с помощью оптического возбуждения — то есть подсвечивают систему каким-то светом, не обязательно видимым. Можно использовать электрические способы возбуждения атомов, например, как это делается в люминесцентных лампах и «неоновой» рекламе. Поглотив фотон, атом переходит в возбужденное состояние, если всю полученную при этом энергию атом отдаст за счет излучения (а, например, не другому атому при столкновении с ним), то мы получим излучение, которое называется резонансным. В **резонансном излучении** частота возбуждающего излучения равна частоте испускаемого излучения.

Интенсивность линий в спектрах зависит как от вероятности отдельных переходов, так и от заселенности уровней (количестве атомов, которые имеют энергию этого уровня). Спектральные линии имеют **ширину**. Одна из причин этого, в том, что уровни энергии сами имеют ширину, которая определяет время жизни атома на этом уровне (согласно принципу неопределенности, формула 23). Также ширина линии связана с взаимодействием частиц и еще рядом причин.

Квантовая механика позволила также объяснить пробу на окрашивание пламени. Под действием температуры молекулы распадаются, атомы переходят в возбужденное состояние (состояния выше E_1 на рис. 28). Когда возбужденные атомы переходят в состояние с меньшей энергией, они испускают фотоны характерной длиной волны, и мы видим самые яркие переходы, если они находятся в видимом диапазоне.

Спектр Солнца

Откуда же берется темные линии в спектре Солнца? Нагретая до 6000 К фотосфера (внешняя поверхности Солнца) излучает непрерывный спектр (такой как на рис. 20). Это излучение избирательно поглощается на частотах, соответствующих частотам излучения атомов и ионов, находящихся в верхних более холодных слоях фотосферы. Поэтому спектральные линии кажутся темными на фоне непрерывного спектра звезды. Расположенные над фотосферой более прозрачные и горячие слои — хромосфера и корона — не оказывают существенного влияния на оптическое излучение звезды, поэтому детально изучены только у Солнца. Зато фотосфера известна у огромного количества звезд, именно по ней, определив температуру (по максимуму излучения), состав (по спектральным линиям), светимость (зная яркость и расстояние до звезды), удалось узнать об эволюции звезд.

Молекулярные спектры

Молекулы обладают более сложным движением, чем движение атомов. Ядро атома можно приближенно считать точкой, поэтому оно может только поступательно двигаться, и обладает только электронным спектром (а также ядерным спектром). Молекулы обладают кроме электронного спектра вращательным и колебательным спектром. Молекулы вращаются — периодически изменяется ориентация молекулы как



Рис. 30. Группа молекулярных полос [6].

целого в пространстве. Меняется также относительное расположение ядер атомов в пространстве — это колебательное движение молекул. Все это приводит к тому, что спектры молекул значительно сложнее, чем спектры атомов. Вместо линейчатых спектров в видимой и ультрафиолетовой области мы наблюдаем полосатые спектры, состоящие из более или менее широких полос (рис. 30). В близкой инфракрасной области молекулы обладают колебательными спектрами, которые также состоят из отдельных полос, но если рассмотреть их более подробно, то, при условии, что давление небольшое, они состоят из отдельных линий. Дальняя инфракрасная область и даже (для тяжелых молекул) радиодиапазон — область вращательных спектров.

Необходимо также учитывать, что излучение не только поглощается веществом, но и рассеивается. При этом может меняться частота излучения — так называемое комбинационное рассеяние.

Колебательная $E_{\text{кол}}$, вращательной $E_{\text{вр}}$ и электронная энергии $E_{\text{эл}}$ примерно подчиняются следующему соотношению

$$\frac{E_{\text{кол}}}{E_{\text{эл}}} \approx \frac{E_{\text{вр}}}{E_{\text{кол}}} \approx \sqrt{\frac{m_e}{M}}, \quad (26)$$

где m_e — масса электрона, M — масса ядра. Так как масса электрона в 1848 раз меньше массы даже одного протона, то получим $E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}$. Поэтому энергию молекул можно представить, как сумму колебательной $E_{\text{кол}}$, вращательной $E_{\text{вр}}$ и электронной энергии $E_{\text{эл}}$.

Вращение твердого тела

Рассчитаем энергию вращения твердого тела вокруг некой оси в классической физике (это будет описание молекулы в первом приближении, как жесткой системы). Рассмотрим это тело как огромное множество (в пределе бесконечное множество) материальных точек с массой m_i , находящихся на расстоянии r_i от оси вращения. Каждая материальная точка будет иметь свою скорость вращения v_i , поэтому кинетическая энергия вращения $E_{\text{кин,вр}}$ равна

$$E_{\text{кин,вр}} = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2}. \quad (27)$$

При вращении вокруг фиксированной оси твердого тела имеет общую циклическую частоту вращения ω , а скорость каждой точки равна

$$v_i = \omega r_i. \quad (28)$$

Тогда получаем

$$E_{\text{кин,вр}} = \omega \sum_i \frac{m_i r_i^2}{2}. \quad (29)$$

Введем I — **момент инерции**, равный

$$I = \sum_i m_i r_i^2. \quad (30)$$

Тогда кинетическая энергия вращения

$$E_{\text{кин,вр}} = \frac{I \omega^2}{2}. \quad (31)$$

Введем угловой момент $L = I \omega$, тогда

$$E_{\text{кин,вр}} = \frac{L^2}{2I}. \quad (32)$$

В квантовой физике угловой момент квантуется (такой результат получается при решении квантово-механического уравнения Шредингера для твердого тела)

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (33)$$

Величина \hbar , часто используемая в квантовой механике, называется редуцированной постоянной Планка $\hbar = h/2\pi$, l — вращательное квантовое число.

Соответственно, квантуется и энергия вращения молекулы

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}. \quad (34)$$

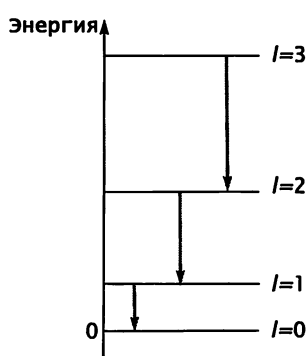


Рис. 32. Вращательные уровни энергии. Разрешенные переходы.

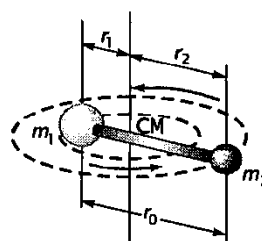


Рис. 31. Схема вращения двухатомной молекулы.

Все двухатомные молекулы (рис. 31) обладают вращательными степенями свободы, но симметричные молекулы не могут обладать чисто вращательным спектром (в обычно используемом дипольном приближении). У остальных молекул разрешены переходы, когда $\Delta l = 1$ или $\Delta l = -1$ (рис. 32).

При вращении молекул важным параметром является приведенная масса μ . Для двухатомной молекулы она равна

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (35)$$

Для двухатомной молекулы момент инерции относительно оси, перпендикулярной к отрезку, соединяющему центры атомов и проходящему через центр масс, равен

$$I = \mu r_0^2, \quad (36)$$

где r_0 — расстояние между атомами.

Выведем формулу (36). Воспользуемся определением момента инерции (30)

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2. \quad (37)$$

Из определения центра масс следует, что $m_1 r_1 = m_2 r_2$, кроме того очевидно, что $r_0 = r_1 + r_2$, тогда

$$r_1 = \frac{r_0 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (38)$$

$$r_2 = \frac{r_0 m_1}{m_1 + m_2}, \quad (39)$$

и

$$I = r_0^2 \left(\frac{m_1 m_2^2 + m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \right). \quad (40)$$

Колебательные спектры

Задача о колебаниях двухатомной молекулы несколько сложнее. Однако с некоторой точностью (сравнение реальный и модельной потенциальной энергии

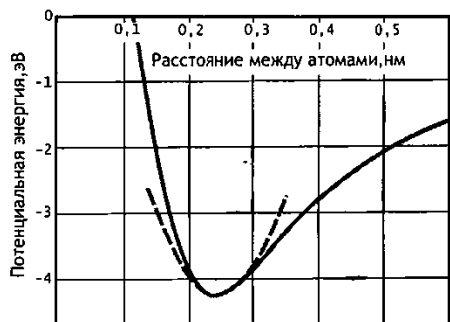


Рис. 33. Аппроксимация реального потенциала NaCl параболическим потенциалом гармонического осциллятора (сплошная линия)

(пунктир).

приведено на рис. 33), мы можем считать двухатомную молекулу гармоническим осциллятором, таким как грузик на пружинке. Потенциальная энергия двухатомной молекулы для гармонических колебаний равна

$$E_{\text{пот}} = kq^2/2, \quad (41)$$

где k — силовая постоянная молекулы, описывающая квазиупругие силы, возникающие молекуле, поэтому ее можно считать аналогом коэффициента упругости, q — колебательная координата

$$q = r - r_e, \quad (42)$$

где r — расстояние между атомами, r_e — равновесное расстояние между атомами.

Кинетическая энергия при колебаниях равна

$$E_{\text{кин}} = \mu \dot{q}^2/2, \quad (43)$$

где \dot{q} — скорость изменения колебаний, μ — также как и ранее, приведенная масса. В классическом случае частоты колебаний (аналогично грузику на пружинке)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (44)$$

В квантовой механике уровни

энергии такого осциллятора определяются выражением

$$E_V = \left(V + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad V = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (45)$$

где ν — частота колебаний, V — колебательное квантовое число. Обратите внимание, что в квантовой физике минимальная энергия гармонического колебания не 0, а $h\nu/2$. Значение колебательных квантовых чисел обычно (в первом приближении) может меняться только на 1 или -1 . Таким образом, классические колебания гармонического осциллятора соответствуют переходам между соседними уровнями (рис. 34).

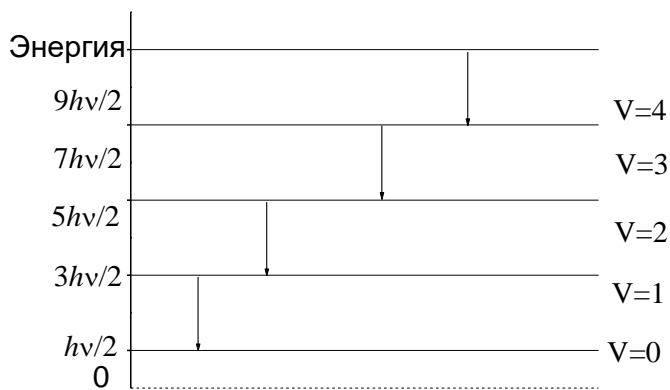


Рис. 34. Колебательные уровни энергии.

Поскольку порядки энергий разные, то можно разделить колебательно-вращательное движение от электронного, и отдельно их рассчитать. В молекулярной спектроскопии часто исследуют колебательно-вращательный спектр молекулы, которая

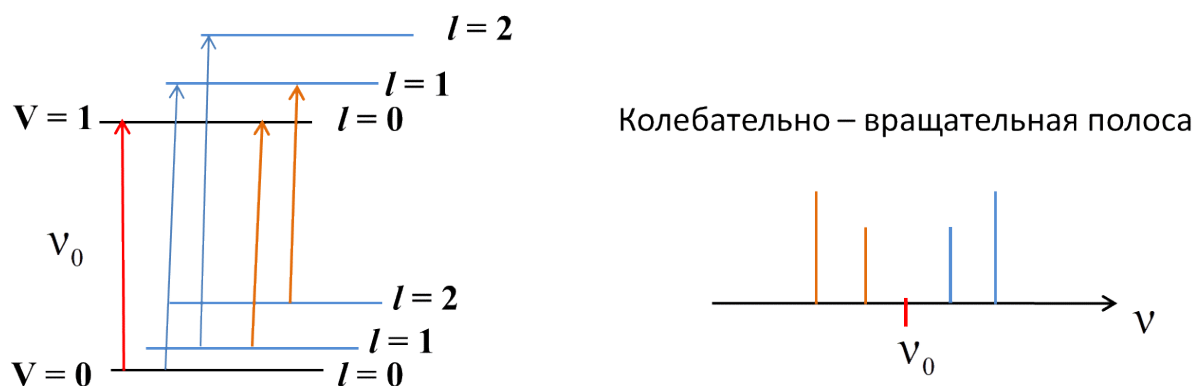


Рис. 35. Схема уровней энергии (слева) и колебательно-вращательная полоса (справа).

находится в основном электронном состоянии. В первом приближении отдельно рассчитывают и энергии вращательно и колебательного движения. Уровни энергии и формирование колебательно-вращательной полосы этом случае показаны на рис. 35. Если учесть, что спектральные линии имеют ширину, разную интенсивность и их заметно больше, то спектр двухатомной молекулы будет иметь вид как на рис. 36.

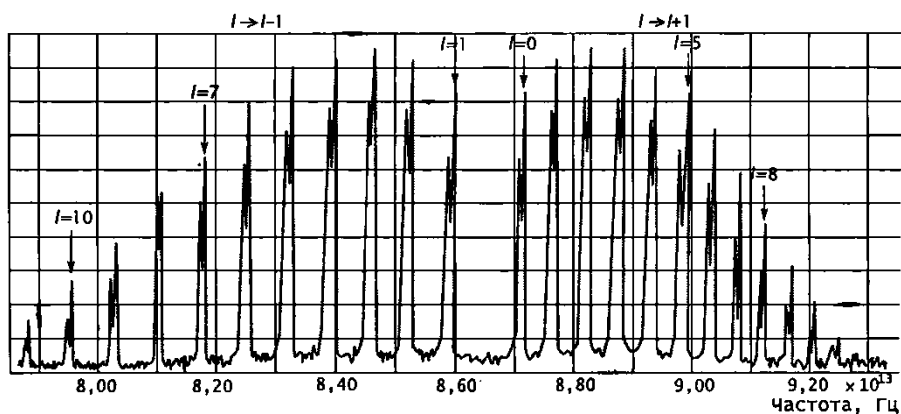


Рис. 36. Спектры поглощения двухатомной молекулы HCl. Раздвоение пиков связано с тем, что в хлор в природе состоит из двух изотопов – 75,5% хлора-35 и 24,5% хлора-37.

Колебания сложных молекул

Но что будет с колебательно-вращательным спектром более сложной молекулы? Каждая молекула обладает $3N$ степенями свободы, где N — число атомов. Три степени

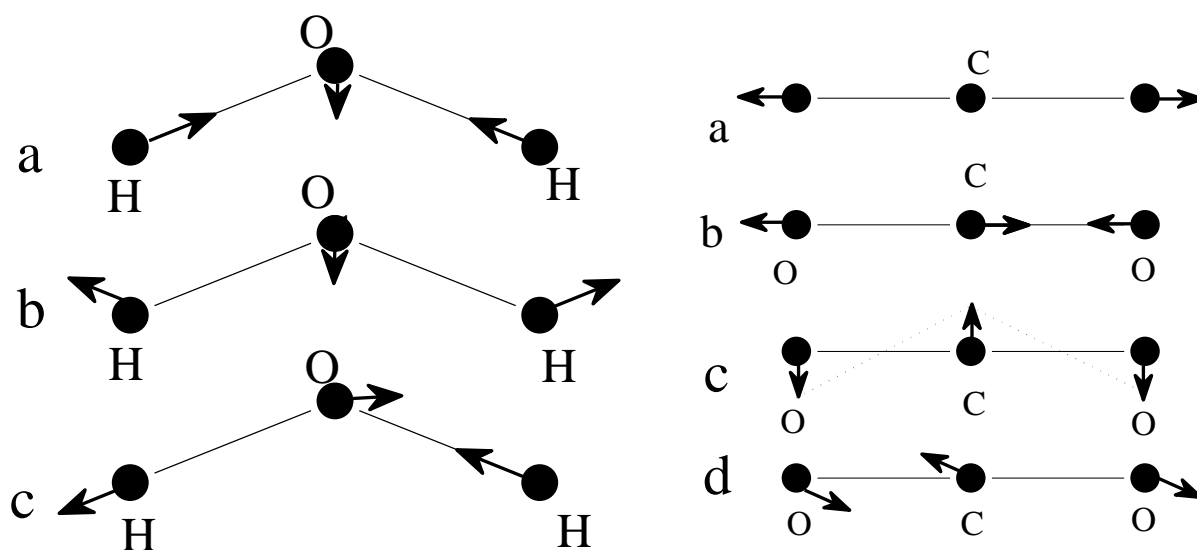


Рис. 37. Основные **моды** (типы колебаний) для нелинейной (H₂O) и линейной молекулы (CO₂).

свободы связаны с поступательным движением молекулы как целого, 3 степени свободы (2 для линейной молекулы) связаны с вращением, а остальные степени свободы — колебательные. У двухатомной молекулы одна степень свободы, но уже трехатомные молекулы имеют 3 или 4 колебательные степени свободы. Возможные типы колебаний схематически изображены для линейной и нелинейной молекулы на рис. 37. Для каждого колебания есть свои собственные силовые постоянные и свои частоты. Аналогично ситуации с вращательными и поступательными степенями свободы, наличие нескольких колебательных степеней свободы означает, что молекула одновременно может участвовать в нескольких колебаниях. В результате в спектре будет множество колебательных полос.

Приложение. Спектральные приборы.

Зрение

Самый простой прибор, который к тому же всегда при себе — глаз. В глазу человека есть два вида светочувствительных рецепторов — палочки и колбочки. Больше всего колбочек в центральной области зрения, а палочек — в области периферийного зрения. Палочки

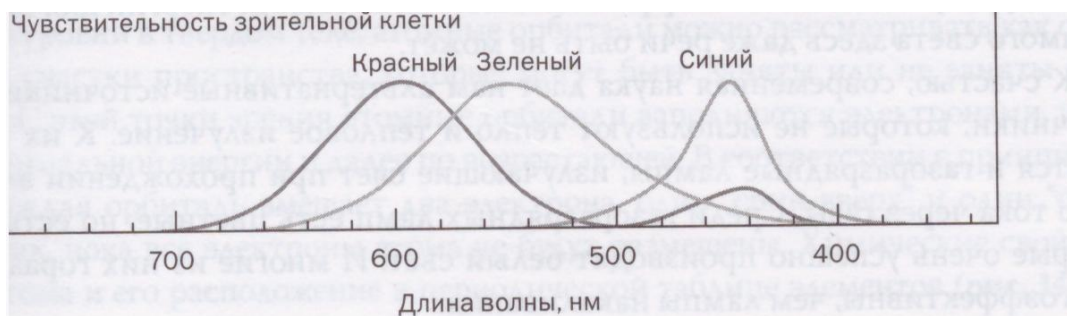


Рис. 38. Чувствительность колбочек [7].

имеют высокую светочувствительность, даже позволяют нам видеть в темноте, но они не могут различать цвета. Колбочек три вида, каждая из них реагирует гораздо сильнее на свет своего диапазона (рис. 38). Одни колбочки реагирует на красный свет (максимум 600 нм), а также на фиолетовый свет (максимум 440 нм), вторые на зеленый (максимум на 550 нм), третий вид колбочек реагирует на синий (максимум 450 нм). Смещение красного, зеленого и синего (рис. 39) позволяет видеть практически все цвета.

К примеру, на свет с длиной волны 550 нм будут одинаково реагировать красная и зеленая колбочка, но тоже будет, если смешать красный с длиной волны 640 нм и зеленый 535 нм. В цветных принтерах и на экранах компьютеров используется маленькие источники красного, зеленого и синего цвета. Это система называется аддитивной, если интересно, как она работает, откройте в программе Office вкладку “другие цвета” (на кнопке подчеркнутая буква А), и посмотрите, как получаются разные цвета. Можно будет увидеть, что не все цвета «спектральные», то есть такие, что присутствуют в спектре. Розовый или коричневый свет получается как смесь трех основных (красный, синий,

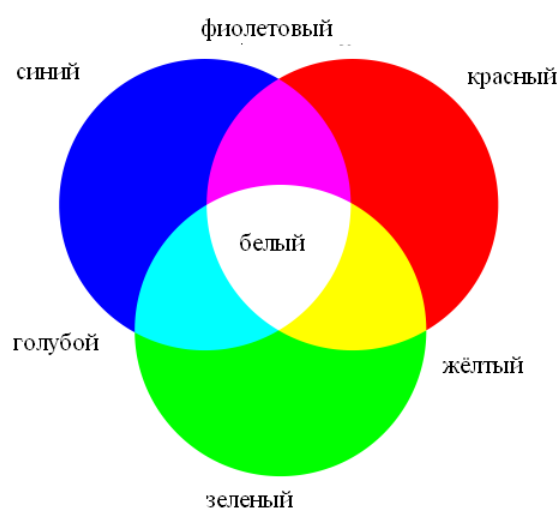


Рис. 39. Цветовой круг.

зеленый), в то время как все спектральные цвета – это смеси двух основных цветов. Альтернативная субтрактивная система (голубой, пурпурный и желтый цвета) используется в типографиях и цветных принтерах.

Призма и дифракционная решетка

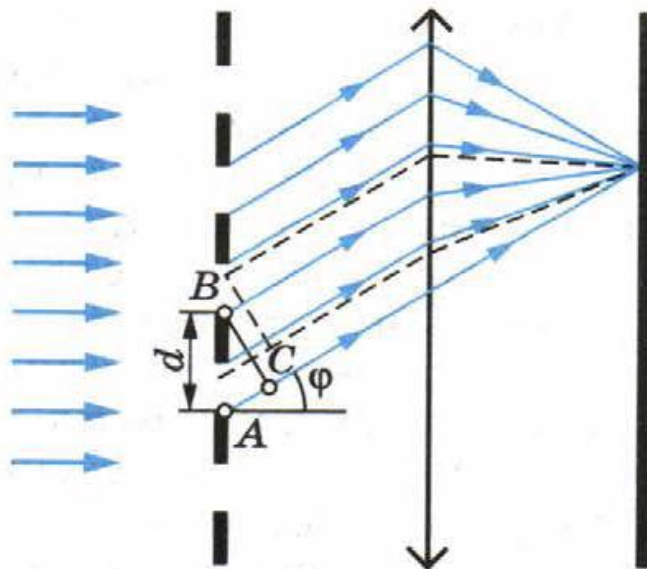


Рис. 40. Схема действия дифракционной решетки [1].

Однако глаз не может непосредственно различить длину волны. Рассмотрим теперь физические приборы, позволяющие получить количественные значения длин волн (или частот). Первый способ основан на развитии опыта Ньютона, в нем используют призмы из материала с большей дисперсией. Лучам различных длин волн соответствуют различные показатели преломления, а значит, они отклоняются на разные углы. Призменные спектральные приборы называются спектрометрами. Их калибруют, используя источники с линиями, у которых известна длина волны.

Непосредственно длины волн света, можно рассчитать, используя дифракционную решетку, которая состоит из большого числа параллельных щелей, расположенных на равном расстоянии друг от друга. Изготавливают дифракционную решетку, делая в непрозрачном экране щели (прозрачная решетка) или нанося тонкие штрихи на металлическую или стеклянную поверхность (отражательная решетка). Рассмотрим, как работает решетка (рис. 40). Пусть расстояние между щелями в дифракционной решетке составляет d (**период решетки**), а на решетку перпендикулярно ей падает пучок параллельных лучей с длиной волны λ . Согласно принципу Гюйгенса вторичные источники, расположенные в щелях, создадут световые волны, идущие во всех направлениях. Рассмотрим волны, идущие от щелей под углом φ . Параллельные лучи после прохождения линзы собираются в одной точке в фокальной плоскости. Разность хода между волнами от краев соседних щелей равна длине отрезка AC . Как видно из рисунка $AC = d \sin \varphi$. Если разность хода между волнами равна целому числу волн, то волны складываясь, будут усиливать друг друга. Таким образом, интерференционные максимумы будут наблюдаться при условии, что

$$d \sin \varphi = k\lambda, \text{ где } k - \text{целое число.} \quad (46)$$

Так как положение максимумов, кроме центрального максимума при $k = 0$, зависит от длины волны, то направленный на дифракционную решетку белый свет будет разлагаться в спектр.

Дифракционную решетку для изучения спектров и определения длин волны использовал еще Фраунгофер в 1821. Прежде, чем он стал делать решетки (готового оборудования тогда не выпускали), нанося штрихи алмазом на стекло, Фраунгофер изготавливал решетки из большего числа тонких проволочек, натянутых параллельно друг другу. Просветы между проволочками можно рассматривать как щели дифракционной решетки. Их количество было больше десяти на 1 мм. Сейчас число штрихов может составлять 1800 на мм.

Когда мы говорим о зарегистрированных спектрах, то оптические приборы имеют некое разрешение (расстояние между объектами, которые можно различить в этом приборе). Очевидно, чем разрешение меньше, тем прибор лучше. Разрешающая сила дифракционной решетки (то есть способность различать близкие длины волн — $\Delta\lambda/\lambda$) обратно пропорциональна числу щелей N .

Космос, атмосфера и спектроскопия

По спектрам можно получить много информации о составе вещества, о его фазовом состоянии, о температуре, о форме молекул, о примесях и о многом другом. Большую часть того, что мы знаем о космических объектах, звездах и планетах, мы знаем из спектров. По спектральным данным мы узнаем о температуре и составе фотосферы звезд, плотности вещества, по слабым изменениям в спектрах можно найти величину силы тяжести и напряженности магнитного поля. По смещению спектра, связанному с эффектом Доплера (спектр смещается в синюю сторону спектра, если объект приближается к нам, в красную — если объект удаляется), определяют лучевые скорости звезд и других объектов (проекцию скорости на ось звезда — Земля). По яркости звезды (и зная, какого класса эта звезда) можно найти расстояние до звезды, а анализируя весь комплекс информации, получить представление об эволюции звезд и Вселенной. По наличию периодического ослабления света звезда можно найти планеты вне солнечной системы (экзопланеты). Период повторения ослабления света, очевидно, равен периоду обращения планеты, а величина ослабления связана с размером планеты относительно звезды. Наконец, по периодическому доплеровскому сдвигу линий спектра звезды, можно найти массу планеты. Иногда удается выделить спектр экзопланеты из общего спектра звездной системы; тогда можно определить состав и температуру атмосферы экзопланеты, скорость ее вращения вокруг своей оси.

Молекулярная спектроскопия позволила найти и молекулы в межзвездной среде. Хотя межзвездная среда почти полностью состоит из водорода и гелия, на данный момент в ней найдено около 200 видов молекул. Найдена даже молекула, состоящая из 70 атомов углерода. Изучают спектры в ультрафиолетовой области в инфракрасном диапазоне и даже в радиодиапазоне. Первые межзвездные молекулы были найдены еще в 1938–1941 году: это CH , CH^+ , CN . У самой часто встречающейся молекулы во Вселенной — молекулы водорода — была найдена также очень важная изотопическая разновидность HD (D — изотоп водорода дейтерий, у которого ядро состоит из протона и нейтрона).

Когда свет (электромагнитное излучение) от звезды проходит через какой-то газ, то возникает спектр поглощения. Поэтому если мы смотрим на спектр далекой звезды, то мы можем по спектру узнать какие туманности, какой межзвездный холодный газ, какие планеты были между нами и этой звездой. Однако так происходит и со светом от ближайшей к нам звезды — Солнца. Исследуя спектр Солнца на Земле, мы видим фактически и спектр солнечной атмосферы и земной атмосферы. Исследования линий поглощения в солнечном спектре позволяет нам судить о составе земной атмосферы. Именно таким образом уже многие десятилетия на физическом факультете проводится мониторинг содержания озона в атмосфере, исследуют загрязнения атмосферы, к примеру, окислами азота.

Надо отметить, что земная атмосфера прозрачна лишь в некоторых диапазонах волн. Самый большой диапазон излучения для волн длиной от 300 до 1500 нм (это весь оптический диапазон с прилежащими участками ультрафиолета и ближнего инфракрасного излучения) и от 1 см до 30 м. Есть несколько узких окон прозрачности, например, около 8 мм. Волны иной длины волны либо отражаются от ионосферы, либо поглощаются в каком-нибудь слое атмосферы. Остальные измерения можно провести либо с самолета/воздушного шара, либо из космоса. Некоторые диапазоны излучения также доступны в очень сухих высокогорных зонах, таких как чилийская пустыня Атакама (в горных районах с сухим климатом инфракрасное окно шире там хорошо регистрируются волны с длинами вплоть до 0,3 мм).

Интерферометр Майкельсона

Явление интерференции используют для определения длины волны излучения. Одним из таких приборов является интерферометр Майкельсона (рис. 41). Пучок света от источника L падает на полупрозрачную пластинку P_1 . Ее часть, покрытая полупроводником или металлом, обращена к источнику света L . Одна часть пучка света при этом проходит через пластинку (луч АВ), а вторая часть пучка света отражается (луч АС). Лучи АВ (1) и АС (2) отражаются соответственно от зеркал S_1 и S_2 , снова достигая пластинки P_1 . Далее та часть луча АВ, которая преломляется на P_1 , и часть луча АС, которая проходит пластинку P_1 , идут по пути АО. В интерферометре Майкельсона дополнительная пластинка P_2 идентичная пластинке P_1 . Она нужна для того, чтобы компенсировать то, что луч 1 всего один раз проходит через пластинку P_1 , а луч 2 делает это 3 раза. Разность хода между лучами равна $2l \cos \alpha$, где l — расстояние между плоскостями зеркал S_1 и S_2 , α — угол падения луча на зеркало S_1 . Светлые интерференционные кольца возникнут, если $2l \cos \alpha = n\lambda$, где λ — длина волны, n — целое число. С помощью специальных салазок можно двигать зеркало S_2 . Если $\cos \alpha = 1$, то при перемещении зеркала на четверть длины волны светлое кольцо перейдет в темное и наоборот.

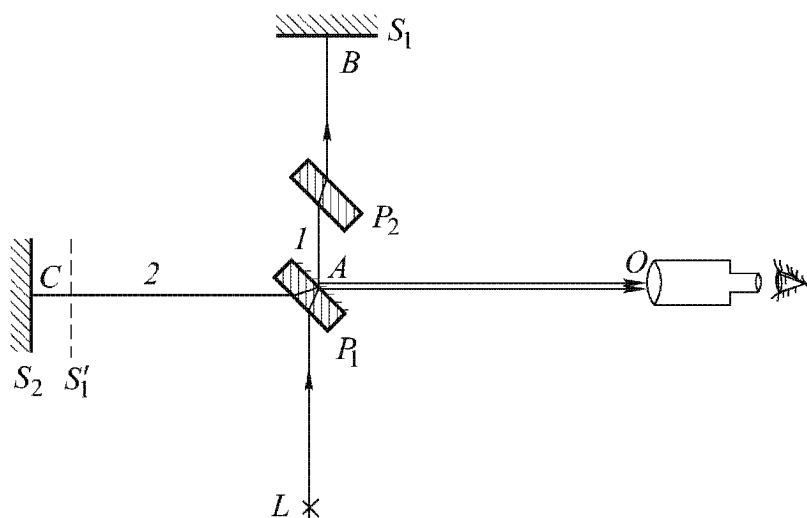


Рис. 41. Схема интерферометра Майкельсона [2].

Интерферометр Майкельсона использовался в знаменитом опыте Майкельсона-Морли, где было доказано, что скорость света не зависит от направления и не складывается со скоростью движения Земли.

В наши дни интерферометр широко используется, как основной элемент современных спектральных приборов. Эти приборы, основанные на использовании преобразования Фурье, повсеместно вытесняют традиционные спектрометры с призмами или решеткам. В таких приборах регистрируется **интерферограмма**, так называется зависимость сигнала на выходе интерферометра от оптической разности хода, определяемой смещением подвижного зеркала. Такой сигнал от монохроматического света представляет собой синусоиду, период которой определяется длиной волны света. Получается своего рода остановленное изображение световой волны. В случае излучения сложного спектрального состава, сигнал будет содержать все волны со своими амплитудами, максимумы которых окажутся совмещенными в точке нулевой разности хода. В идеале такая функция, тщательно записанная при достаточно большом перемещении зеркала, содержит почти всю информацию об электромагнитном излучении (нет информации о поляризации света). Связь интерферограммы со спектром математически выражается преобразованием Фурье. Формула преобразования Фурье выглядит сложно, но это преобразование выполняется на сегодняшних персональных компьютерах за секунды. Движение зеркала контролируется специальным лазером и его положение определяется с высокой точностью. В итоге за несколько секунд, нужных для перемещения зеркала, снимается спектр во всем спектральном диапазоне, для записи которого на сканирующем приборе при сходном качестве потребовалось бы несравненно большее время. Интерферограмма записывается несколько раз, и результат затем усредняется. Это нужно повышения качества спектра и сглаживания влияния возможных шумов. В современных приборах вычисленные спектры сразу получаются в цифровом виде, что необычайно облегчает их обработку: их можно вычитать и складывать,

определять интенсивности линий и их положение с помощью удобных программ. Раньше для этого приходилось специально оцифровывать записанные на бумажной ленте спектры со старых приборов.

Литература

1. Г.Я. Мякишев, Б. Б. Буховцев, В.М, Чаругин. Физика. 11класс. М.: Просвещение, 2014.
2. Г.С. Лансберг. Оптика. М.: Физматлит, 2003.
3. Элементарный курс физики. Под редакцией академика Г.С. Лансберга. Том 3. М.: Наука, 1975.
4. Сайт Решу ЕГЭ.
5. Д. Джанколи. Том 2. М.: Мир, 1989.
6. С.Э. Фриш, А.В. Тиморева. Курс общей физики. Том 3. М.: Физматлит, 1973.
7. Луис. А. Блумфильд. Как все работает. М.: АСТ. 2016.
8. М. А. Ельяшевич. Общие вопросы спектроскопии. М.: КомКнига. 2007.
9. Иван Левренев. Новости из планетной системы HD 189733. На сайте elementy.ru.
https://elementy.ru/novosti_nauki/432070/Novosti_iz_planetnoy_sistemy_HD_189733
10. Дмитрий Вибе. Откуда астрономы это знают. На сайте elementy.ru.
https://elementy.ru/nauchno-populyarnaya_biblioteka/430399/Otkuda_astronomy_eto_znayut